П

Ü

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

(43) Date of publication of application: 24.11.1998

(51)Int.CI.

C08G 61/12 C09K 11/06 G03G 5/06 H05B 33/22

(21)Application number: 09-119192

(71)Applicant: MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing:

09.05.1997

(72)Inventor: UEDA HIDEAKI

KITAHORA TAKESHI

X-CH₂-Ar₁-CH₂-X

NOZAKI TAKESHI

(54) NOVEL STYRYL-BASED POLYMER COMPOUND, ITS PRODUCTION AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compound for use as a durable charge transfer material, by reacting a phosphorus compound with an aldehyde compound to form a styryl-based polymer compound.

SOLUTION: A phosphorus compound represented by formula I [wherein Ar1 is an arylene; X is PO(OR1)2 or P (R2)3.Y (wherein R1 is a lower alkyl; R2 is a cycloalkyl or the like; and Y is a halogen)] is reacted with an aldehyde compound represented by formula II (wherein Ar2 and Ar4 are each an arylene; Ar5 is a divalent fused polycyclic group; Ar3 and Ar6 are each an alkyl or the like; and m is 0-3) to obtain the styryl-based polymer compound represented by formula IV (wherein n is a natural number) (e.g. a compound of formula III). Next, a

photosensitive coating fluid in which a charge generating {AI1-CH-CH-AI2material (e.g. a disazo pigment) and a photocurable resin or the like have been dissolved is applied to a

conductive substrate to form a charge-generating layer.

A coating fluid in which a binder resin (e.g.

polycarbonate) and the styryl polymeric compound have been dissolved in a weight ratio of 1/ (0.1-10) is applied to the charge generating layer to form a charge transfer layer. Thus, an electrophotographic pholoreceptor is prepared.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]



(19)日本国特許庁(JP)

(51) Int.Cl.6

C 0 8 G 61/12

(12) 公開特許公報(A)

FΙ

C 0 8 G 61/12

(11)特許出願公開番号

特開平10-310635

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

C09K 11/	′06 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	C09K 11/06	Z	
G03G 5/	/06 3 1 3	G 0 3 G 5/06	3 1 3	
H05B 33/	/22	H 0 5 B 33/22		
·		審查請求 未請	求 請求項の数5 OL (全 21 頁)	
(21)出願番号	特願平9-119192	(71)出願人 0000	06079	
•	·	ミノ	ルタ株式会社	
(22)出願日	平成9年(1997)5月9日	大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル		
		(72)発明者 植田	秀昭	
		大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号		
	·	大阪	国際ピル ミノルタ株式会社内	
	•	(72)発明者 北洞 健		
		大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号		
		大阪	国際ピル ミノルタ株式会社内	
		(72)発明者 野崎		
	·	大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号		
		大阪	国際ビル ミノルタ株式会社内	
	•	(74) 伊州 人 金剛	十 杏山 范 (州9夕)	

(54) 【発明の名称】 新規スチリル系高分子化合物、その製造方法および用途

識別記号

(57)【要約】

【課題】 電子写真感光体や有機エレクトロルミネセンス素子に利用可能な新規スチリル系高分子化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式[I]で表わされるスチリル系 高分子化合物、その製造方法およびその感光体あるいは エレクトロルミネセンス素子への応用; 【化1】

(Ar₁-CH=CH-Ar₂-N-(Ar₅-N-)_mAr₄-CH=CH-)_n

[1]

(式中、 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_4 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリーレン基; Ar_5 は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の縮合多環式基; Ar_3 および Ar_6 はそれぞれ独立して、

置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基 またはアリール基を表す;mは0、1、2または3を表す;nは自然数を表す)。

および残留電位などの電子写真特性が、必ずしも満足されているものとは言えないのが現状であり、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある電荷輸送材料の開発が望まれている。

【0008】また、有機材料の電荷輸送機能を利用した 技術として、有機エレクトロルミネセンス素子が挙げら れる。有機化合物を使用したエレクトロルミネセンス素 子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子と しての用途が有望視され、多くの研究が行われている。

【0009】一般に有機エレクトロルミネセンス素子は発光層および該発光層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。さらに、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0010】従来の有機エレクトロルミネセンス素子は、無機エレクトロルミネセンス素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また特性劣化も著しく実用化には至らなかった。

【0011】近年、10V以下の低電圧で発光する高い 蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層 した有機エレクトロルミネセンス素子が報告され、関心 を集めている(アプライド・フィジックス・レターズ、 51巻、913ページ、1987年参照)。

【0012】この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の

緑色発光を得ており、 $6\sim7$ Vの直流電圧で輝度は数100 c d/ m^2 、最大発光効率は1.5 l m/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0013】しかしながら、現在までの有機エレクトロルミネセンス素子は、構成の改善により発光強度は改良されてきてはいるが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題点を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子の開発のために、優れた電荷輸送能を有し、耐久性のある電荷輸送材料の開発が望まれている。

[0014]

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような 事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところ は、耐久性のある電荷輸送材料として有用な新規有機化 合物を提供することにある。

【0015】本発明はさらにそのような有機化合物の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】本発明はさらにそのような有機化合物を使用した有機感光体および有機エレクトロルミネセンス素子を提供することを目的とする。

[0017]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は下記一般式(I)で表わされる新規スチリル系高分子化合物; 【化5】

$$\frac{\text{+}Ar_1-CH=CH-Ar_2-N-(Ar_5-N-)_m}{Ar_3}Ar_4-CH=CH-)_n}{Ar_3} \qquad [1]$$

(式中、Ari、Ar₂およびAr₄はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリーレン基; Ar₅は置換基を有していてもよい、アリーレン基または2価の縮合多環式基; Ar₅およびAr₅はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表す; mは0、1、2または3を表す; nは自然数を表す) およびその製造方法、ならびにその化合物を使用した電子写真感光体あるいはエレクトロルミネセンス素子に関する。

【0018】上記式中、Arı、Ar₂およびAr₄はそれぞれ独立して、アリーレン基、例えばフェニレンおよびジフェニレン等を表し、それらの基は低級アルキル基または低級アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。好ましいものはフェニレン基、ジフェニレン基およびこれらで低級アルキル基または低級アルコキシ基を置換基として有したものである。

【0019】Arsはフェニレンあるいはジフェニレン 等のアリーレン基または2価の縮合多環式基、例えば 【化6】

を表し、それらの基は低級アルキル基または低級アルコ キシ基等の置換基を有していてもよい。好ましいものは フェニレン基、ジフェニレン基である。

【0020】Ar₃およびAr₆はそれぞれ独立して、メチル等のアルキル基、ベンジル等のアラルキル基またはフェニルあるいはジフェニル等のアリール基を表し、それらの基は低級アルキル基または低級アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。好ましいものはフェニル基、ジフェニル基である。mt0、1、2、または3、好ましくは0または1を表す。

【0021】 nは自然数を表わしその値は特に限定されない。 nは一般式(I)を製造する際に使用する一般式(II)の化合物の種類、製造条件等により異なるが、例えば $5\sim1000$ の整数を表し、より好ましくは $10\sim100$ 00の整数を表す。

【0022】一般式(I)で表わされる新規スチリル系高 分子化合物は、公知の方法で製造することが可能で、下

$$\begin{array}{c} (6) \\ \hline \\ OC_4H_9 \\ \hline \\ OC_4H_9 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} OC_4H_9 \\ \hline \\ OC_4H_9 \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{5} \\$$

$$\begin{array}{c} OC_{2}H_{5} \\ \hline OC_{2}H_{5} \\ \hline OC_{2}H_{5} \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ \hline OCH_3 \\ OCH_3 \\ \hline OCH_3 \\ \hline \end{array}$$

[0027]

【化11】

$$\begin{array}{c} (\ 16 \) \\ \hline (\ 0C_3H_7 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \\ \hline (\ 0C_3H_3 \ CH_3 \$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{CH}_3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
(20) \\
CH=CH-O\\
CC_4H_9
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OC_4H_9\\
OC_4H_9
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OC_4H_9\\
OC_4H_9
\end{array}$$

[0029]

$$\begin{array}{c} (30) \\ \hline \\ OC_3H_7 \\ \hline \\ OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} OC_3H_7 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array}$$

[0031]

【化15】

$$\begin{array}{c} (37) \\ \hline \bigcirc \\ OC_2H_5 \\ \hline \bigcirc \\ OC_2H_5 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline \bigcirc \\ N \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline \bigcirc \\ OC_2H_5 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} CH=CH \\ \hline \bigcirc \\ OC_2H_5 \\ \hline \end{array}$$

[0033] [化17]

【0038】支持体としては、銅、アルミニウム、鉄、 ニッケル、ステンレス等の箔或いは板やドラム形状のに したものが使用される。またこれらの金属を紙やプラス チックドラム等に真空蒸着、無電解メッキしたもの、或 いは導電性ポリマー、酸化インジュウム、酸化スズ等の 導電性化合物の層を紙あるいはプラスチックドラム上に **塗布もしくは蒸着によって設けたものも使用可能であ** る。一般的にはアルミニウムが使用され、例えば、押出 し加工後、引き抜き加工を施したアルミニウムパイプを 切断し、その外表面をダイヤモンドバイト等の切削工具 を用いて約0.2~0.3 mmに切削し仕上げたもの(切 削管)や、アルミニウム円板を深絞り加工してカップ状 とした後、外表面をしごき加工によって仕上げたもの (DI管)、アルミニウム円板をインパクト加工してカッ プ状とした後、外表面をしごき加工によって仕上げたも の(EI管)、押出し加工後、冷間引抜き加工したもの (ED管)等が挙げられる。またこれらの表面をさらに切 削したものを使用してもよい。

【0039】このような支持体上に下引層を形成するに あたっては、支持体表面を陽極酸化させて得られる酸化 皮膜を下引層として用いる。支持体がアルミ合金の場 合、アルマイト層を下引層として用いることが効果的で ある。また、適当な樹脂を溶解させた溶液やその中に低 抵抗化合物を分散させ、この溶液や分散液を上記導電性 支持体上に塗布し、乾燥させることによっても形成され る。この場合、下引層に用いられる材料としては、ポリ イミド、ポリアミド、ニトロセルロース、ポリビニルブ チラール、ポリビニルアルコール等が適当で、これらの 樹脂に低抵抗化合物を分散させてもよい。低抵抗化合物 としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコ ニウム、フッ化マグネシウム等の金属化合物や有機顔 料、電子吸引性有機化合物、有機金属錯体等の有機化合 物が好適に用いられる。下引き層の膜厚は 0.1~5μ m、好ましくは $0.2 \sim 3 \mu m$ 程度が望ましい。

【0040】以下に、本発明の感光体において感光層と して電荷発生層と電荷輸送層とを積層する場合について 説明する。

【0041】導電性基体上に電荷発生層を形成するにあたっては、電荷発生材料を真空蒸着するか、あるいは適当な溶媒に溶解せしめて塗布するか、顔料を適当な溶剤もしくは必要があれば結着樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布乾燥して形成する。接着性の点からみて、樹脂中に分散させたものが良好である。電荷発生層の膜厚は $0.01\sim2\mu$ m、好ましくは $0.05\sim1\mu$ m程度が望ましい。また電荷発生層に使用される結着樹脂は、電荷発生材料に対して、100重量%以下が好ましいがこの限りではない。樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0042】電荷発生層に用いる電荷発生材料としては、例えば、ビスアゾ系顔料、トリアリールメタン系染

24

料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系 染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系 染料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔 料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、ビスベンズイ ミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリリウ ム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機系顔料及び染 料等が挙げられる。これ以外でも、光を吸収し極めて高 い確率で電荷担体を発生する材料であれば、いずれの材 料であっても使用することができるが、特にジスアゾ系 顔料やフタロシアニン顔料が好ましい。

【0043】また、この電荷発生材料と共に使用する樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン一酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレンーブタジエンブロック共重合体、ポリアリレート、ポリカーボネート、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可性結着剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化結着剤、光硬化性樹脂、ポリーNービニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等の光導電性樹脂を使用することができる。

【0044】上記の電荷発生材料をこれらの樹脂と共に、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロへキサノン等のケトン類、N,Nージメチルホルムアミド、N,Nージメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエタン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族類等の有機溶剤に分散あるいは溶解させて調製した感光塗液を、上記の導電性支持体上に塗布し、乾燥させて電荷発生層を設けるようにする。

【0045】上記のようにして形成された電荷発生層の上に電荷輸送材料とバインダー樹脂を含有する電荷輸送層を設けることにより本発明の感光体が得られる。

【0046】バインダー樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン一酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレンーブタジエンブロック共重合体、塩化ビニル一酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可塑性結着剤、エポキシ樹脂、ウレタン

(4) が順次積層された構成をとっており、該有機発光 層に有機発光材料(6)と電荷輸送材料(7)が含まれ ており、該電荷輸送材料に上記一般式(I)で表わされる 本発明のスチリル系高分子化合物を使用する。

【0059】上記各エレクトロルミネセンス素子は陽極 (1)と陰極(4)とリード線(8)により接続され、 陽極(1)と陰極(4)に電圧を印加することにより有 機発光層(3)が発光する。

【0060】有機発光層、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層には、必要があれば公知な発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う電荷輸送材料を使用することもできる。

【0061】一般式(I)で表わされる特定の高分子化合物はイオン化ポテンシャルが小さく、ホール輸送能が大きいため、本発明の有機エレクトロルミネセンス装置を発光させるために必要な発光開始電圧は低くてよく、そのために安定して長時間の発光を可能ならしめていると考えられる。また高分子化合物を有機発光体として用いた場合には高分子化合物自体の発光体としての機能と熱的安定性が寄与しているものと考えられる。

【0062】有機エレクトロルミネセンス装置の陽極(1)として使用される導電性物質としては4eVよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、金、白金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの導電性金属化合物、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる

【0063】陰極(4)を形成する金属としては4eVよりも小さい仕事関数を持つものがよく、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガンおよびそれらの合金が用いられる。

【0064】陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0065】有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極(1)あるいは陰極(4)は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。

【0066】透明電極を形成する場合、透明基板上に、 上記したような導電性物質を用い、蒸着、スパッタリン グ等の手段やゾルゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗 布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保さ れるように形成すればよい。

【0067】透明基板としては、適度の強度を有し、有機エレクトロルミネセンス装置作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹

28

脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしてはITO、NESA等の市販品が知られているがこれらを使用してもよい。

【0068】上記電極を用いて図1の構成の有機エレクトロルミネセンス素子の作製を例示的に説明する。まず、上記した陽極(1)上に有機正孔注入輸送層(2)を形成する。有機正孔注入輸送層(2)は、前記した一般式(I)で表わされる高分子化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコート等の方法で塗布して形成してもよい。塗布法で形成する場合は、その厚みは5~1000nm程度に形成すればよい。

【0069】形成する膜厚が厚いほど発光させるための 印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚 が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしや すくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短く なる。

【0070】一般式(I)の電荷輸送材料は他の電荷輸送材料と併せて使用してもよく、そのような電荷輸送材料は発光層または、発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。

【0071】具体的には、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、オキサジアソール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールをサブロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリアリールアミン、ジアミン型トリアリールアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0072】有機発光層(3)に用いられる有機発光体、発光補助材料としては、公知のものを使用可能で、例えばエピドリジン、2,5ービス[5,7ージーtーペンチルー2ーベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,2'ー(1,4ーフェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール、2,2'ー(4,4'ービフェニレン)ビスベンゾチアゾール、5ーメチルー2ー{2ー[4ー(5ーメチルー2ーベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル}ベンゾオキサゾール、2,5ービス(5ーメチルー2ーベンゾオキサゾリル)チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、1,4ージフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、アクリジン、スチル

【0088】合成例2 (スチリル系高分子化合物 (23) の合成)

200mlの三つロフラスコに、窒素気流中、下記式: 【化19】

で表されるジアルデヒド化合物 5. 72g (0.01モル)とpーキシレンービス(トリフェニルホスフィニウムブロマイド)7.88g(0.01モル)をジメチルホルムアミド(DMF)50mlに加えて溶解した。

【0089】得られた溶液を5℃に冷却しながら、DMF50mlにカリウムーt-ブトキシド3.36gを含む懸濁液を、前記溶液に1時間をかけて滴下した。得られた溶液を室温で12時間撹拌した後、80℃で2時間反応させ反応を完結させた。得られた混合物を冷水500mに加え、希塩酸で中和した。

【0090】30分後、析出物をろ過した。ろ過生成物を水洗し、乾燥させた後、テトラヒドロフランに溶解させた溶液をメタノールに注加し、再沈殿させて生成物を精製した。この操作を3回繰り返して目的物4.8gを得た。

【0091】GPCにより生成ポリマーの重量平均分子 量(ポリスチレン換算)を求めたところ3500であった

【0092】合成例3 (スチリル系高分子化合物 (35) の合成)

200mlの三つロフラスコに、窒素気流中、下記式:

【化20】

で表されるジアルデヒド化合物 6. 12g (0.01モル) とPーキシレンービス (トリフェニルホスフィニウムブロマイド) 7.88g (0.01モル) をジメチルホルムアミド (DMF) 50mlに加えて溶解した。

【0093】得られた溶液を5℃に冷却しながら、DMF50m1にカリウムーt-ブトキシド3.36gを含む懸濁液を、前記溶液に1時間をかけて滴下した。得られた溶液を室温で12時間撹拌した後、80℃で2時間反応させ反応を完結させた。得られた混合物を冷水500m1に加え、希塩酸で中和した。

【0094】30分後、析出物をろ過した。ろ過生成物を水洗し、乾燥させた後、テトラヒドロフランに溶解させた溶液をメタノールに注加し、再沈殿させて生成物を精製した。この操作を3回繰り返して目的物5.0gを得た。

【0095】GPCにより生成ポリマーの重量平均分子量(ポリスチレン換算)を求めたところ、3200であった。

【0096】 [電子写真感光体の電荷輸送材料への応用]

実施例1

下記一般式(A)で表されるトリスアン化合物; 【化21】

0. 45部(「部」は「重量部」を表す。以下、同様)、ポリエステル樹脂(バイロン200; 東洋紡績社製) 0. 45部をシクロヘキサノン50部とともにサンドミルにより分散させた。

【0097】得られたトリスアソ化合物の分散物を80 Фのアルミドラム上に浸漬塗布方法を用いて、乾燥膜厚が0.3g/m²となる様に塗布した後、乾燥させて、電 荷発生層を形成した。

【0098】得られた電荷発生層の上にスチリル系高分子化合物(3)80部およびポリカーボネート樹脂(パンライトK-1300;帝人化成社製)20部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が20 μ mになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体が得られた。

【0099】こうして得られた感光体を市販の電子写真

複写機(ミノルタ社製; EP-5400)を用い、-6K vでコロナ帯電させ、初期表面電位Vo(V)、初期電位を 1/2にするために要した露光量 $E_{1/2}(lux \cdot sec)$ 、 1 秒間暗中に放置したときの初期電位の減衰率DDR $_1(%)$ を測定した。

【0100】実施例2~4

実施例1と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例1で用いたスチリル系高分子化合物(3)の代わりに高分子化合物(4)、(5)、(11)を各々用いる感光体を作製した。

【0101】こうして得られた感光体について、実施例 1と同様の方法でVo、E_{1/2}、DDR₁を測定した。

【0102】実施例5

下記一般式(B)で表されるビスアゾ化合物; 【化22】

32

	VO(V)	E 1/2(Lux·sec)	DDR,(%)
実施例1	-650	1.3	3.2
実施例2	- 6 6 D	1.2	2.8
実施例3	-650	1.4	3.5
実施例4	-660	1.1	3.2
実施例5	-650	1.0	2.7
実施例6	-660	1.3	3.2
実施例7	-660	1.4	3.0
実施例8	-650	1.0	2.8
実施例 9	-660	0.9	3.2
実施例10	-660	1.1	2.9
実施例11	-660	1.2	2.6
実施例12	-650	1.4	3.4
実施例13	-660	0.9	3.0
实施例14	-660	1.0	2.8
実施例15	- 6 6 O	1.2	2.9

【0121】表1からわかるように、本実施例の感光体は積層型でも単層型でも電荷保持能が充分あり、暗減衰率も感光体としては充分使用可能な程度に小さく、また、感度においても優れている。

【0122】さらに、市販の電子写真複写機(ミノルタ社製; EP-350Z)による正帯電時の繰り返し実写テストを実施例13の感光体において行なったが、1000枚のコピーを行なっても、初期、最終画像において階調性が優れ、感度変化が無く、鮮明な画像が得られた。本実施例の感光体は繰り返し特性も安定していることがわかる。

【0123】 [有機エレクトロルミネセンス素子への応用]

実施例16

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に、有機正孔 注入輸送層としてスチリル系高分子化合物 (3) をジク ロロメタンに溶解させた溶液をスピンコートにより塗布 し、厚さ50nmの薄膜を形成した。

【0124】次に、有機発光層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により50nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス装置を作製した。

【0125】実施例17~19

実施例16において、高分子化合物(3)を使用する代わりに、高分子化合物(5)、(6)、(7)に代える

こと以外は実施例1と全く同様にして有機エレクトロル ミネセンス素子を作製した。

【0126】実施例20

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注 入輸送層として高分子化合物(11)をジクロロメタン に溶解させスピンコートにより厚さ70nmの薄膜を形成した。

【0127】次に、有機発光層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により100nmの厚さになるように 薄膜を形成した。続いて、有機電子注入輸送層として下 記のオキサジアゾール化合物(D)を蒸着により50n mの厚さになるように薄膜を形成した。

【化24】

【0128】最後に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0129】実施例21~23

実施例20において、高分子化合物(11)を使用する 代わりに、高分子化合物(15)、(16)、(17) に代えること以外は実施例1と全く同様にして有機エレ クトロルミネセンス素子を作製した。

【0130】実施例24

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機発光層 として高分子化合物(23)を蒸着により厚さ50nm

トロルミネセンス素子を得ることがでる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図2】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図3】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

【図4】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略構成図。

40

【符号の説明】

1:陽極

2:有機正孔注入輸送層

3:有機発光層

4:陰極

5:有機電子注入輸送層

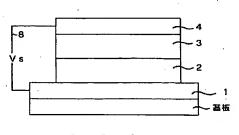
6:有機発光材料7:電荷輸送材料

8:リード線

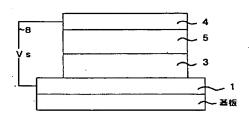
10

1

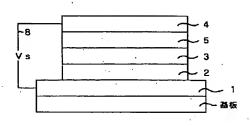
[図1]



【図3】



【図2】



【図4】

